

Der reine Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216°, der einzige, dessen Molekulargewicht einwandfrei zu bestimmen ist, bildet sich bei allen Reaktionen in der Hitze, der hochpolymere Thio-formaldehyd vom Schmp. 247° bildet sich nur bei Reaktionen in der Kälte und in Gegenwart von konz. Säuren.

## 71. Julius v. Braun und Rudolf Gossel: Über kohlenstoffärmere und kohlenstoffreichere Analoga des Citronellols (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Die Frage des Zusammenhanges zwischen chemischer Struktur und Geruch ist eine noch so ungeklärte, daß von Gesetzmäßigkeiten irgend welcher Art auf diesem Gebiet zurzeit nicht die Rede ist. Stoffe ganz verschiedenen chemischen Charakters zeigen oft dieselbe Geruchsnüance, nahe chemische Verwandte riechen oft ganz verschieden. Da systematische Untersuchungen, die den Geruchsvergleich einer längeren Reihe von chemisch analog gebauten Stoffen zum Gegenstand haben, erst in überaus geringer Zahl vorhanden sind und ein Fortschritt auf diesem Gebiet uns gerade durch solche Untersuchungen mit bedingt zu sein scheint, so haben wir, z. T. in Anschluß an die Versuche über die Geruchsqualität des *d*- und *d*,*l*-Hydro-citronellols<sup>1)</sup>, eines der sehr charakteristisch riechenden Glieder der Fettalkohol-Reihe, das Citronellol (I), herausgegriffen und es zum Gegenstand folgender Überlegung gemacht.

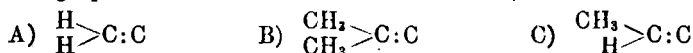
Die Doppelbindung dieses Olefinalkohols ist für seine Geruchsnüance zweifellos mitbestimmend: denn wenn man sie durch Wasserstoff ab-sättigt, so erhält man im 3.7-Dimethyl-octanol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , einen Stoff von ganz anderem Geruchscharakter. An weiteren strukturellen Momenten finden wir im Citronellol die vom C-Atom 6 abzweigende Methylgruppe und die am Ende gegabelt sitzenden zwei Methylgruppen. Wenn es gelingen würde, 1. die Doppelbindung im Molekül wandern zu lassen, 2. jede der drei Methylgruppen einesteils zu entfernen, anderenteils sie mit anderen C-Atomen der Grundkette zu verknüpfen und 3. noch weitere Methylgruppen in die Grundkette einzuführen, dann würde man ein experimentelles Material sammeln, dem man voraussichtlich die Antwort auf die Frage würde entnehmen können, welches von den drei Momenten: Lage der Doppelbindung, Anzahl und Lage der Methylgruppen, maßgebend für den Geruch des Citronellols ist.

Es ist uns gelungen zunächst einen Teil dieses Arbeitsprogramms auszufüllen: indem wir die 6-Methylgruppe und die Doppelbindung unverändert in ihrer Lage festhielten, haben wir die endständigen Methylreste nacheinander teils ganz entfernt, teils nach der Entfernung sie an anderen Stellen des Moleküls wieder auftreten lassen, teils endlich, ohne sie zu entfernen, dem Citronellol-Molekül noch einen weiteren Methylrest zugeführt. Wir haben so die Verbindungen II bis VIII synthetisiert, die wir bis auf IV im Zustande völliger Reinheit fassen konnten.

<sup>1)</sup> J. v. Braun und W. Kaiser, B. 56, 2268 [1923].

- I.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 II.  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 III.  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 IV.  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 V.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 VI.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 VII.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$   
 VIII.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}.$

Die Untersuchung ihres Geruchs, bei der uns Hr. Prof. Gilde-meister in Leipzig in freundlichster Weise unterstützt hat, ergab zu-nächst, daß VIII dem Citronellol sehr ähnelt; die Verbindungen II, III und IV zeigen mit dem Citronellol gar keine Verwandtschaft, V, VI und VII dagegen einen gewissen Anklang, der bei V am wenigsten, bei VII am meisten ausgesprochen ist. Wir ersehen daraus, daß der Komplex A,



wenn er an Stelle von B tritt, eine tiefgreifende Änderung im Geruch be-wirkt, und daß beim Komplex C dies schon weniger der Fall ist; daß das Hineinflechten weiterer Methylgruppen in die Grundkette neben dem in Stellung 6 befindlichen Methyl des Citronellols auch keine ausschlaggebende Bedeutung besitzt, so daß vermutlich auch die 6-Methylgruppe selber keine entscheidende Rolle spielt. Das Wesentliche scheint demnach der Kom-plex B oder, weniger ausgesprochen, der Komplex C in einer bestimmten Entfernung vom primären alkoholischen Hydroxyl zu sein, so daß die wei-teren synthetischen Versuche vor allem auf die Synthese von Alkoholen  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{OH}$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{OH}$  und der Vollständigkeit halber auch von  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{OH}$  gerichtet sein müssen. Wir hoffen, nachdem wir uns durch Vorversuche von der Durchführbarkeit dieser Syn-thesen überzeugt haben, sie in nicht zu ferner Zeit in einwandfreier Form auch bewältigen zu können und möchten nur noch zweierlei bezüglich unserer synthetischen Bemühungen bemerken. Unsere Alkohole sind sämt-lich inaktiv; sie können sehr gut zum Vergleich mit dem aktiven Citro-nellol herangezogen werden, ohne daß man sie erst in die *d*- und *l*-Formen zerlegt, weil der Unterschied in der Geruchsnüance zwischen einem aktiven und einem inaktiven Stoff ein nur sehr geringer ist<sup>2)</sup>. Und ebenso kann die oben erwähnte Citronellol-Formel zum Ausgangspunkt und zur Grund-lage genommen werden; denn wenn auch die Endgruppierung neuerdings Zweifeln begegnet<sup>3)</sup>, so ist Gegenstand dieser Zweifel nur die Frage, ob sich diese Gruppierung nicht teilweise von selber in  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{CH}_2) \cdot \text{C}$  ver-wandelt, was dann natürlich auch bei allen synthetisch dargestellten Citronellol-Homologen und -Analogen der Fall sein dürfte.

<sup>2)</sup> B. 56, 2268 [1923].

<sup>3)</sup> vergl. Harries und Schauwecker, B. 34, 1498, 2981 [1901].

### Beschreibung der Versuche.

Für die Synthese der Alkohole II bis VIII haben wir uns der Reformatskyschen Zink-Halogen-essigester-Methode bedient, die bekanntlich schon i. J. 1896 Barbier und Bouveault<sup>4)</sup>, ausgehend vom Methylheptonon, zur Synthese der inaktiven Geraniumsäure gedient hat, und die einige Jahre später der eine von uns gemeinsam mit F. Stechele<sup>5)</sup> benutzt hat, um mit Allyl-aceton als Ausgangsmaterial die um zwei Methylgruppen ärmere doppelt ungesättigte Säure zu gewinnen. Ausgehend von den in der ersten Spalte verzeichneten Ketonen, die wir teils mit Brom-essigester, teils mit  $\alpha$ -Brom-propionsäure-ester kombinierten, haben wir die in der zweiten Spalte verzeichneten Oxy-ester (resp. die zugehörigen Oxy-säuren), von da aus die in der dritten Spalte verzeichneten doppelt-ungesättigten Säuren (resp. ihre Ester) dargestellt, um dann schließlich durch energische Natrium-Alkohol-Reduktion die Carboxäthylgruppe und die dazu  $\alpha, \beta$ -ständige Doppelbindung zu hydrieren und zu den auf S. 374 erwähnten Alkoholen II bis VIII zu gelangen:

Die Synthese sowohl der zwei bis jetzt noch unbekanntenen ungesättigten Ketone, des  $\beta$ -Butenyl-acetons,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und des *asymm.* Methyl-butenyl-acetons,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , als auch der sämtlichen ungesättigten Oxy-ester und Oxy-säuren bot keine besonderen Schwierigkeiten und verlief im allgemeinen glatt. Schwieriger erwies sich die zweite Phase: Wir kamen in einigen Fällen glatter zum Ziel, als wir den Oxy-ester, in anderen, als wir die Oxy-säure der Einwirkung wasserabspaltender Mittel unterwarfen, zuweilen war eine mehrmalige Wiederholung der Operation nötig, um die Hydroxylgruppe gänzlich zu eliminieren und in der Reihe IV konnte selbst durch mehrmalige Kombination der beiden Wege das Ziel nicht restlos erreicht werden. Ebenso war es uns in der Regel im ersten Anlauf nicht möglich, in den doppelt ungesättigten Estern sowohl die Carboxäthylgruppe als auch die dazu  $\alpha, \beta$ -ständige Doppelbindung zu hydrieren — eine Schwierigkeit, der auch Bouveault und Gourmand<sup>6)</sup> bei der Reduktion des Geraniumsäure-äthylesters,  $(\text{CH}_2)_2 \text{C} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{R}$ , begegnet sind, und die sie durch Umwandlung der Geraniumsäure in Dihydro-geraniumsäure (Citronellsäure,  $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{CH} [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ ), Veresterung und dann erst durchgeführte Reduktion überwand; ein solcher Umweg erwies sich bei uns überflüssig; denn eine 2—3-mal hintereinander angewandte Natrium-Alkohol-Reduktion gestattete uns, sämtliche Glieder der einfach ungesättigten Alkohol-Reihe in einwandfrei reiner Form zu gewinnen, bis auf den Alkohol IV, bei dessen Synthese uns, wie bereits erwähnt, schon die Darstellung der doppelt ungesättigten Säure nicht in restlos reiner Form gelang.

Bekanntlich bieten zahlreiche Glieder der Citral- und Geraniumsäure-Reihe besonders interessante Verhältnisse infolge ihrer Fähigkeit, sich in einfach ungesättigte cyclische Verbindungen umzulagern. Wie weit unsere doppelt ungesättigten Säuren, welche die Lückenbindungen in derselben Lage zueinander, wie die Geraniumsäure enthalten, zu einer Cyclisierung befähigt sind, haben wir leider einstweilen noch nicht prüfen können, da

<sup>4)</sup> C. r. 122, 393 [1896]; vergl. ferner F. Tiemann, B. 31, 825 [1898].

<sup>5)</sup> B. 33, 1472 [1900].      <sup>6)</sup> C. r. 133, 1699 [1904].



das z.T. wertvolle Material völlig für die Gewinnung der Analoga des Citronellols verbraucht wurde.

$\beta$ -Butenyl-aceton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Der Weg zum Butenyl-aceton verläuft über den Butenyl-acet-essigester,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Läßt man  $\beta$ -Butenylbromid,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ <sup>7)</sup> (1 Mol), auf eine alkohol. Lösung von 1 At. Natrium und 1 Mol. Acetessigester einwirken, so findet eine sehr schnelle Umsetzung statt, welche, wie dies bei der sehr großen Reaktionsfähigkeit des Butenylbromids<sup>8)</sup> zu erwarten war, in recht bedeutendem Umfang neben dem Monobutenylprodukt auch den Dibutenyl-acetessigester,  $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , entstehen läßt. Beim Fraktionieren verflüchtigt sich der erstere (nach einem kleinen Vorlauf) unter 11 mm bei 108—120°, der letztere geht innerhalb der folgenden 30°, einen unwesentlichen Rückstand hinterlassend, über. Nochmaliges Rektifizieren liefert die reine Monobutenylverbindung mit einer Ausbeute von 50% der Theorie als leichtbewegliche, nicht besonders charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 112—114° (11 mm).

0.1268 g Sbst.: 0.3042 g  $\text{CO}_2$ , 0.0988 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 65.2, H 8.57. Gef. C 65.4, H 8.72.

Die Dibutenylverbindung (ca. 25% Ausbeute) siedet bei 135—137° (12 mm) und besitzt einen etwas unangenehmen Geruch.

0.1294 g Sbst.: 0.3332 g  $\text{CO}_2$ , 0.1078 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ . Ber. C 70.54, H 9.31. Gef. C 70.25, H 9.32.

Bei 3-stdg. Kochen mit der 20-fachen Menge 5-proz. wäßrigen Kaliumhydroxyds wird der Butenyl-acetessigester vorwiegend in der Keton-Richtung gespalten. Man nimmt das leichtbewegliche, nach Amylacetat riechende, mit Ätherdampf merklich flüchtige Butenyl-aceton mit Äther auf, trocknet, äthert vorsichtig ab und fraktioniert, wobei das allermeiste (70% d. Th.) unter Atmosphärendruck bei 152—155°, unter 9 mm bei 42—43° übergeht.

0.1089 g Sbst.: 0.2988 g  $\text{CO}_2$ , 0.1088 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. C 74.9, H 10.7. Gef. C 74.8, H 11.1.

$d_4^{20} = 0.8446$ ;  $n_D^{20} = 1.4292$ ; Mol.-Refr.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O} \cdot \sqrt{1}$ . Ber. 34.11. Gef. 34.14.

Das Semicarbazon bildet sich sehr leicht, ist fest und stellt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Holzgeist glänzende Blättchen vom Schmp. 97° dar.

0.1538 g Sbst.: 33.3 ccm N (18°, 749 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Ber. N 24.84. Gef. N 25.00.

*asymm.* Methyl-butenyl-aceton,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Methyl-acetessigester und  $\beta$ -Butenylbromid setzen sich einheitlicher zum Methyl-butenyl-acetessigester,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , um. Man erhält diesen beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes nach einem geringen Vorlauf als einheitlich bei 120—122° (20 mm) siedende Flüssigkeit, die auch keinen ausgesprochenen Geruch besitzt.

0.1111 g Sbst.: 0.2709 g  $\text{CO}_2$ , 0.0906 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 66.60, H 9.10. Gef. C 66.52, H 9.12.

Die Ausbeute übersteigt 80%. Die unter den vorhin angegebenen Bedingungen durchzuführende Spaltung muß, da sie beim ersten Mal unvollständig bleibt, 2-mal wiederholt werden. Das resultierende Methyl-butenyl-

<sup>7)</sup> A. ch. [7] 17, 197 [1899].

<sup>8)</sup> vergl. J. v. Braun und W. Schirmacher, B. 56, 538 [1923].

aceton (Ausbeute 70% d. Th.) erinnert im Geruch auch an Amylacetat und siedet unter 20 mm bei 62—64°.

0.1266 g Sbst.: 0.3522 g CO<sub>2</sub>, 0.1282 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 76.10, H 11.20. Gef. C 75.90, H 11.30.

$d_4^{18} = 0.8463$ ;  $n_D^{18} = 1.4345$ ; Mol.-Refr. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O ·  $\bar{V}$ . Ber. 38.71. Gef. 38.82.

#### Methyl-5-hepten-1-ol-7 (II).

Um von dem aus Allyl-aceton, Zink und Brom-essigester entstehenden Oxy-ester, CH<sub>2</sub>:CH.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(OH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, zum ungesättigten Ester, CH<sub>2</sub>:CH.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):CH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, zu gelangen, kann man entweder, wie dies bei unseren früheren Versuchen<sup>9)</sup> der Fall war, den Oxy-ester verseifen, die Oxy-säure mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in die doppelt ungesättigte Lösung verwandeln und diese verestern, oder, was sich hier als besonders zweckmäßig erwiesen hat, dem Oxy-ester direkt Wasser entziehen. Wenn man ihn, am besten in Portionen von nicht über 20 g, mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumbisulfat 2 Stdn. auf 150° erwärmt, so geht er in ein dunkelgefärbtes Öl über, das nach der Behandlung mit Soda beim Fraktionieren einen kleinen Vorlauf bis 100° (18 mm), eine Hauptfraktion bis 110° und bis 130° einen Nachlauf liefert. Die Hauptfraktion, die den reinen Ester darstellt, verflüchtigt sich beim nochmaligen Destillieren unter 22 mm im wesentlichen bei 103—105° als farbloses Öl. Ausbeute 60%.

0.1508 g Sbst.: 0.3950 g CO<sub>2</sub>, 0.1264 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 71.46, H 9.38.

Die Einwirkung von Natrium (10 At.) und Alkohol auf den Ester, in welchem die α, β-Lage der erzeugten Doppelbindung schon früher (l. c.) experimentell bewiesen war<sup>10)</sup>, führt genau wie beim Geraniumsäure-ester (vergl. oben) nicht sofort zum reinen einfach ungesättigten Alkohol, sondern das bei 98—105° (20 mm) siedende Reduktionsprodukt ist noch etwas zu wasserstoff-arm und bedarf einer zweiten Reduktion, die dann glatt zum Ziele führt. Der neue Alkohol, der mit 30% Ausbeute gefaßt werden kann, siedet unter 22 mm bei 97—99° ohne Vor- und Nachlauf, zeigt mit dem Citronellol gar keine Geruchsverwandtschaft, sondern erinnert an das β, γ-Hexenol<sup>11)</sup>.

0.1342 g Sbst.: 0.3697 g CO<sub>2</sub>, 0.1506 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 74.98, H 12.58. Gef. C 75.10, H 12.56.

$d_4^{19} = 0.8562$ ;  $n_D^{19} = 1.4470$ ; Mol.-Refr. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O ·  $\bar{V}$ . Ber. 40.20. Gef. 40.01.

#### Dimethyl-5.6-hepten-1-ol-7 (III).

Das mit dem gleichen Volum Benzol verdünnte Allyl-aceton setzt sich mit Zink und α-Brom-propionsäure-ester genau so glatt, wie mit Brom-essigester, um. Das in der üblichen Weise isolierte Reaktionsprodukt, CH<sub>2</sub>:CH.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(OH).CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, siedet unter 18 mm, abgesehen von einem kleinen Vor- und Nachlauf, bei 124—126° (75% Ausbeute) als ziemlich dickes, farb- und geruchloses Öl.

0.1450 g Sbst.: 0.3486 g CO<sub>2</sub>, 0.1258 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.9, H 10.0. Gef. C 65.6, H 9.7.

<sup>9)</sup> J. v. Braun und F. Stechele, B. 33, 1472 [1900].

<sup>10)</sup> Dieselbe Lage ist so sicher bei allen nachfolgend beschriebenen homologen Verbindungen anzunehmen, daß wir den direkten Beweis durch oxydativen Abbau für überflüssig erachtet haben.

<sup>11)</sup> Walbaum, J. pr. [2] 96, 245 [1917].

Die Wasserabspaltung wird hier, im Gegensatz zum niederen Homologen, zweckmäßiger über die Oxy-säure hinweg vorgenommen, wenn sich auch bei der Darstellung der letzteren im Einklang mit früheren Beobachtungen<sup>12)</sup> zeigt, daß ein Teil des Oxy-esters bei der Verseifung unter Bildung von Allyl-aceton gespalten wird. Die Oxy-säure (Ausbeute 60%) siedet als farbloses, sehr zähflüssiges und recht unangenehm riechendes Öl unter 18 mm bei 175—176°.

0.1454 g Sbst.: 0.3342 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.70, H 9.35. Gef. C 62.71, H 9.32.

Sie geht durch 6-stdg. Sieden am Rückflußkühler mit 2 Mol. Essigsäure-anhydrid und 1 Mol. wasserfreiem Natriumacetat und kurzes Erhitzen des mit Wasser abgeschiedenen Öls mit wäßrig-alkoholischem Alkali in die doppelt ungesättigte Säure CH<sub>2</sub>:CH.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>):C(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H über, die unter 18 mm im wesentlichen bei 145—146° als leichter flüssiges, aber ebenso unangenehm wie die Oxy-säure riechendes Öl destilliert.

0.1170 g Sbst.: 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.00, H 9.15. Gef. C 69.72, H 8.90.

Ihr mit 2-proz. alkohol. Schwefelsäure durch 4-stdg. Erhitzen zum Sieden dargestellter Äthylester zeigte unter 18 mm den Sdp. 103—105°.

0.1854 g Sbst.: 0.4893 g CO<sub>2</sub>, 0.1656 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.4, H 9.7. Gef. C 72.0, H 9.7.

Dieser bedurfte, wie das niedere Homologe, einer 2-maligen Reduktion mit Natrium und Alkohol, um in der Carboxäthylgruppe und der benachbarten Doppelbindung Wasserstoff restlos aufzunehmen. Das mit einer Endausbeute von 50% gewonnene Dimethyl-heptenol zeigte den Sdp. 101—102° (20 mm) und einen vom Citronellol ganz verschiedenen, an das niedere Homologe erinnernden, wenn auch mehr minzigen Geruch.

0.0802 g Sbst.: 0.2230 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 75.98, H 12.7. Gef. C 75.76, H 12.3.

$d_4^{21} = 0.8741$ ;  $n_D^{21} = 1.4570$ ; Mol.-Refr. C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O |  $\bar{\tau}$ . Ber. 44.8. Gef. 44.4.

#### Trimethyl-4.5.6-hepten-1-ol-7 (IV).

Methyl-allyl-aceton, CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CO.CH<sub>3</sub><sup>13)</sup>, Zink und  $\alpha$ -Brom-propionsäure-ester setzen sich recht glatt zum Oxy-ester CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).C(CH<sub>3</sub>)(OH).CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> um, der nach einem kleinem Vorlauf unter 17 mm zwischen 110° und 125°, bei nochmaliger Destillation im wesentlichen bei 123—125° als dicke Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch übergeht.

0.1586 g Sbst.: 0.3902 g CO<sub>2</sub>, 0.1427 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.24, H 10.3. Gef. C 67.12, H 10.1.

So einfach nun die Verknüpfung des Keton- und Bromester-Moleküls war, so überaus schwierig erwies es sich, sowohl dem Oxy-ester als auch der ihm entsprechenden Oxy-säure Wasser zu entziehen. Durch wiederholte kombinierte Einwirkung von Kaliumbisulfat und von Essigsäure-anhydrid konnten wir schließlich ein unter 18 mm um 110° siedendes Produkt fassen, das im wesentlichen aus dem doppelt ungesättigten Ester CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).C(CH<sub>3</sub>):C(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bestand, aber noch nicht ganz frei von Oxy-ester war und das bei der Natrium-Alkohol-Behandlung einen um 105° siedenden, im wesentlichen wiederum aus dem Trimethyl-heptenol be-

<sup>12)</sup> J. v. Braun, A. 314, 168 [1900].

<sup>13)</sup> vergl. A. 278, 11 [1894].

stehenden Alkohol lieferte, der sich aber auch nicht analysenrein erwies. Das für unseren Zweck Wesentliche konnten wir aber an dem Präparat feststellen, daß nämlich ein Citronallol erinnernder Geruch nicht in die Erscheinung trat, was ungeachtet der Verunreinigungen der Fall hätte sein müssen, wenn zwischen den isomeren Verbindungen I und IV eine deutliche Geruchsanalogie vorhanden gewesen wäre.

Methyl-6-octen-2-ol-8 (V).

Der Oxy-ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$  entsteht aus Butenyl-aceton, Zink und Brom-essigester mit ähnlich guter Ausbeute (75%) wie das analoge Produkt aus Allyl-aceton, siedet unter 10 mm bei 121—122° und ist ziemlich geruchlos.

0.1392 g Sbst.: 0.3382 g  $\text{CO}_2$ , 0.1272 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Ber. C 65.95, H 10.6. Gef. C 65.20, H 10.3.

Zur Gewinnung des in der Überschrift genannten Alkohols erwies es sich zweckmäßig, den Weg über die Oxy-säure einzuschlagen, die mit 80% Ausbeute durch alkalische Verseifung gewonnen werden kann, dickflüssig ist, keinen sehr angenehmen Geruch besitzt und unter 16 mm bei 177—180° siedet.

0.1246 g Sbst.: 0.2852 g  $\text{CO}_2$ , 0.1068 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 62.77, H 9.36. Gef. C 62.50, H 9.59.

Unter den vorhin geschilderten Bedingungen geht sie mit 70% Ausbeute in die doppelt ungesättigte Säure (Nor-geraniumsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , über, die unter 18 mm bei 149—150° siedet, leicht flüssig ist, auch einen unangenehmen Geruch aufweist und beim Kochen mit 2-proz. alkohol. Schwefelsäure in ihren unter 18 mm bei 114—115° siedenden Äthylester verwandelt wird.

0.1048 g Sbst.: 0.2766 g  $\text{CO}_2$ , 0.0920 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ber. C 72.40, H 9.95. Gef. C 72.10, H 9.82.

Im Gegensatz zum Methyl-5-hepten-1-ol-7 kann das Methyl-6-octen-2-ol-8 aus dem doppelt ungesättigten Ester schon durch einmalige Behandlung mit Natrium (10 At.) und Alkohol völlig rein gewonnen werden. Das Produkt siedet unter 20 mm bei 109—111° und läßt neben vorwiegend terpentinartigem Geruch ganz schwach die Citronellol-Nüance hervortreten.

0.1368 g Sbst.: 0.3840 g  $\text{CO}_2$ , 0.1536 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 75.98, H 12.75. Gef. C 75.57, H 12.40.

$d_4^{20} = 0.8674$ ;  $n_D^{20} = 1.4560$ ; Mol.-Refr.  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O} \left| \overline{\text{T}} \right.$ . Ber. 44.82. Gef. 44.44.

Die Ausbeute an dem neuen Alkohol (Nor-citronellol) beträgt 30%. In der alkalischen Reduktionsflüssigkeit ist die einfach ungesättigte Säure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , enthalten, welche als ziemlich dickliche, nicht krystallisierende Flüssigkeit unter 18 mm bei 145—146° siedet.

0.1203 g Sbst.: 0.3035 g  $\text{CO}_2$ , 0.1064 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 69.10, H 10.32. Gef. C 68.82, H 9.90.

$d_4^{15} = 0.9558$ ;  $n_D^{15} = 1.4635$ ; Mol.-Refr.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 \left| \overline{\text{T}} \right.$ . Ber. 44.83. Gef. 45.04.

Sie läßt sich glatt zu dem unter 21 mm bei 109—111° siedenden Äthylester verestern ( $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 71.68, H 10.9. Gef. C 71.86, H 10.67).

Dimethyl-6.7-octen-2-ol-8 (VI).

Die mit gleicher Ausbeute wie mit Brom-essigester auch mit  $\alpha$ -Brom-propionsäure-ester verlaufende Umsetzung des Butenyl-acetons führt zu



dem unter 20 mm bei 139—142° siedenden Oxy-ester,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , der mit Kaliumbisulfat zu 50% in den doppelt ungesättigten Ester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , übergeht. Dieser siedet unter 19 mm bei 115—116°.

0.1594 g Sbst.: 0.4000 g  $\text{CO}_2$ , 0.1378 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 73.41, H 10.32. Gef. C 73.06, H 10.26.

Er besitzt einen leidlich angenehmen Geruch, während die gleichzeitig mit entstehende, mit der Geraniumsäure isomere, durch Soda vom Ester abtrennbare, doppelt ungesättigte Säure, deren Sdp. unter 20 mm bei 152—155° liegt, ausgesprochen unangenehm riecht.

0.1418 g Sbst.: 0.3690 g  $\text{CO}_2$ , 0.1193 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 71.38, H 9.50. Gef. C 71.00, H 9.41.

Die gewünschte Reduktion des Esters zum Dimethyl-octenol erfolgt vollständig erst nach 2-maliger Behandlung mit Natrium. Das neue Isomere des Citronellols siedet unter 21 mm bei 111—112°, riecht auch noch terpenartig zugleich aber an Citronellol, und zwar etwas mehr als das niedere Homologe V erinnernd.

0.0924 g Sbst.: 0.2614 g  $\text{CO}_2$ , 0.1074 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 76.80, H 12.90. Gef. C 77.10, H 13.00.

$n_D^{21} = 0.8775$ ;  $n_D^{21} = 1.4670$ ; Mol.-Refr.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O} \overline{\text{I}}$ . Ber. 49.43. Gef. 49.89.

#### Dimethyl-5.6-octen-2-ol-8 (VII).

Methyl-butenyl-aceton, Zink und Brom-essigester setzen sich mit der üblichen Durchschnittsausbeute von 70% zum Oxy-ester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , um, der unter 20 mm bei 137—139° siedet und geruchlos ist.

0.1536 g Sbst.: 0.3802 g  $\text{CO}_2$ , 0.1386 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ . Ber. C 67.24, H 10.30. Gef. C 67.50, H 10.10.

Er geht durch Behandlung mit Kaliumbisulfat, die aber 2-mal wiederholt werden muß, in den wegen dieser Doppelbehandlung nur mit schlechter Ausbeute (25—30%) zu fassenden doppelt ungesättigten Ester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , über. Dieser, der mit dem Geraniumsäure-ester ebenso isomer wie der unter VI beschriebene Ester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , ist, siedet unter 20 mm bei 123—124°, riecht recht angenehm und liefert bei 2-maliger Natrium-Alkohol-Reduktion das neue Citronellol-Isomere von der Formel VII in reiner Form (Ausbeute 20%). Es siedet unter 17 mm bei 114—115° und erinnert noch mehr als VI im Geruch an das Citronellol.

0.1584 g Sbst.: 0.4438 g  $\text{CO}_2$ , 0.1792 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 76.85, H 12.7. Gef. C 76.45, H 12.7.

$n_D^{19} = 0.8775$ ;  $n_D^{19} = 1.465$ ; Mol.-Refr.  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O} \overline{\text{I}}$ . Ber. 49.43. Gef. 49.29.

#### Trimethyl-2.6.7-octen-2-ol-8 (VIII).

Aus Methyl-heptenon, Zink und  $\alpha$ -Brom-propionsäure-ester kann man den Oxy-ester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , ebenso glatt wie mit Brom-essigester das niedere Homologe gewinnen. Er siedet als dickes, farbloses Öl unter 16 mm bei 145°.

0.1414 g Sbst.: 0.3545 g  $\text{CO}_2$ , 0.1388 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ . Ber. C 68.30, H 10.50. Gef. C 68.40, H 10.30.

2-stdg. Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumbisulfat auf 150° liefert ein von 120 bis gegen 150° (20 mm) siedendes Öl, aus dem durch

2-maliges fraktioniertes Destillieren die reine, dem Geraniumsäure-ester homologe Verbindung,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , bei 126—128° siedend mit 60% isoliert werden kann.

0.1391 g Sbst.: 0.3760 g  $\text{CO}_2$ , 0.1305 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Ber. C 74.20, H 10.50. Gef. C 73.75, H 10.50.

Reines Trimethyl-octenol (Homo-citronellol) kann man hieraus, im Gegensatz zur Reduktion des Geraniumsäure-esters, schon durch einmalige Behandlung mit absol. Alkohol und Natrium fassen. Es ist leichtflüssig, wie Citronellol, und siedet unter 20 mm bei 125—127°.

0.1207 g Sbst.: 0.3420 g  $\text{CO}_2$ , 0.1399 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 77.57, H 13.03. Gef. C 77.30, H 12.98.

$d_4^{17} = 0.8860$ ;  $n_D^{17} = 1.4725$ ; Mol.-Refr.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O} | \bar{\text{T}}$ . Ber. 54.05. Gef. 53.85.

Im Geruch nähert es sich dem Citronellol bedeutender als die Alkohole VI und VII mit der Endgruppierung  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{C}$ , und es ist charakteristisch, daß die Geruchsnüance sich beim Aufbewahren ändert und zwar verfeinert wird; es ist möglich, daß sich, wie dies beim Citronellol nicht ausgeschlossen ist, auch hier ein Gleichgewicht der zwei Formen mit den Endgruppierungen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}$ . und  $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{CH}_2).\text{C}$ . herstellt.

## 72. Julius v. Braun, Walter Gmelin und Adolf Petzold: Über *Bz*-Tetrahydro-chinoline und ihre Derivate (IV.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Die bisher von uns auf dem Gebiete der Hydrierung von Chinolin-Derivaten ausgeführten Versuche<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß bei Gegenwart von Nickel<sup>2)</sup> im Pyridinkern mit Alkylresten beladene Chinoline den Wasserstoff zum Teil in der stickstoff-freien Hälfte des Moleküls aufnehmen, statt ihn, wie das beim Chinolin selber und seinen *Bz*-Alkylderivaten der Fall ist, ausschließlich in die stickstoff-haltige Hälfte zu dirigieren. Dieser, der *Bz*-Hydrierung anheimfallende Teil beträgt 4% beim 2-Methyl-chinolin (Chinaldin), 33% beim 3-Methyl-chinolin, ebensoviel beim 4-Methyl-chinolin (Lepidin) und erfährt eine Steigerung auf 50% beim 3-Amyl-chinolin, auf 44% beim 2,3-Dimethyl-chinolin und auf 80% beim 2,4-Dimethyl-chinolin; wie zwei getrennte Alkylreste wirkt auch eine geschlossene Polymethylenkette, denn die *Bz*-Hydrierung erreicht einen Betrag von 48% beim 2,3-Trimethylen-chinolin und von 49% beim 2,3-Tetramethylen-chinolin (Tetrahydro-acridin). Es geht also aus diesen Zahlen hervor, daß je größer die Belastung der Pyridinhälfte durch Alkylreste ihrer Zahl und Größe nach ist, um so weniger empfänglich der stickstoff-haltige Kern im Vergleich zum stickstoff-freien für eine Wasserstoff-Aufnahme sein muß, ein Resultat, das an die Feststellung von Skita bei den Pyridinen<sup>3)</sup> erinnert, wonach sie mit zunehmender Alkylierung immer schwieriger hydrierbar werden.

<sup>1)</sup> B. 55, 3779 [1922], 56, 1338, 1347 [1923].

<sup>2)</sup> Wir lassen dabei die Frage unerörtert, ob es das aus dem Nickelsalz entstehende metallische Nickel oder Nickeloxyd ist, das bei der von uns gewählten Versuchsanordnung als Wasserstoff-Überträger wirkt.

<sup>3)</sup> B. 49, 1597 [1916].